

## 자외선 경화형 유기/무기 복합코팅에 의한 폴리카보네이트의 내마모성 향상 연구

윤석은 · 우희권\* · 김동표 †

충남대학교 정밀공업화학과, \*전남대학교 화학과  
(1999년 12월 27일 접수)

### Study on the Improved Abrasion Resistance of Polycarbonate Substrate by UV-curable Organic/Inorganic Hybrid Coatings

Seog-Eun Yoon, Hee-Gweon Woo\*, and Dong-Pyo Kim †

Department of Fine Chemicals Engineering & Chemistry,  
Chungnam National University, Taejeon 305-764, Korea

\*Department of Chemistry, Chonnam National University, Kwangju 500-757, Korea

†e-mail : dpkim@hanbat.chungnam.ac.kr

(Received December 27, 1999)

요약: 폴리카보네이트 표면에 spin-coating한 유기/무기 복합 코팅막을 자외선 경화와 가열(120 °C, 12시간)처리함으로써 약 4~13  $\mu\text{m}$  두께의 투명한 내마모성 유기/무기 복합코팅막을 제조하였다. 코팅용액은 무기상과 유기상을 각각 0:100, 20:80, 30:70, 50:50, 80:20 중량비로 혼합한 다음 광개시제, 증감제 및 계면활성제를 첨가하여 제조하였다. 무기상은 TEOS와 실란커플링제 MPTMS를 1:2 혹은 2:1 몰비로 혼합하여 졸-겔 반응으로 제조하였으며, 유기상은 2관능형 urethane acrylate 올리고머, 다관능형 TMPTA와 HDDA를 4:3:3 wt% 비율로 혼합하여 제조하였다. 유기/무기복합상의 화학적 변화는 FT-IR,  $^{29}\text{Si}$ -NMR로 분석하였으며, 열분석과 코팅층 표면 형상은 TGA/DSC, SEM, AFM으로 분석하였다. 무기물의 함량과 실란커플링제의 첨가량이 증가할수록 분자수준의 혼화도가 개선되고 표면 평활도와 내마모성도 향상되었다. 즉 약 10 Å 이하의 표면 거칠기와 약 150 °C의  $T_g$ 를 나타내는 시료는 500회 마모시험 전후 단지 16%의 광투과도 감소만을 보인 반면에, 무코팅 폴리카보네이트는 46%의 광투과도 감소를 나타내었다.

**ABSTRACT:** Transparent, abrasion resistant coatings with 4~13  $\mu\text{m}$  thickness were prepared by spin-coating on polycarbonates with organic/inorganic hybrid solutions, followed by UV curing and heat treatment at 120 °C for 12 hours. The coating solutions were composed of inorganic phase and organic phase in 0:100, 20:80, 30:70, 50:50, 80:20 wt% ratios, respectively, mixed with photoinitiator, sensitizer and surfactant. The inorganic phase was formed by sol-gel reaction of TEOS and silane coupling agent MPTMS in 1:2 or 2:1 molar ratios, the organic phase consisted of difunctional urethane acrylate oligomeric resin, multifunctional acrylate TMPTA and HDDA in 4:3:3 wt% ratio. The coating systems were investigated by FT-IR,  $^{29}\text{Si}$ -NMR spectra. In addition, TGA/DSC for thermal analysis and SEM, AFM observation for coated surface were examined. Generally, the homogeneity of phases, the surface smoothness of coating and abrasion resistance were improved with the higher content of inorganic component. Namely, coating system with below 10 Å surface roughness and  $T_g$  of 150 °C showed only 16% decrease in light transmittance after abrasion test, whereas uncoated polycarbonate substrate exhibited 46% decrease.

**Keywords:** organic/inorganic hybrid, UV curing, polycarbonate, abrasion resistance.

## 서 론

플라스틱 공업의 발전으로 인하여 플라스틱은 모든 산업에 적용되어 금속 및 목재를 대신하여 사용되고 있으며, 플라스틱의 성형 기술 발달로 인하여 급속히 그 이용범위가 넓어지고 있다. 따라서, 플라스틱의 용도가 다양해지면서 부가가치를 높이기 위하여 기능성을 부여한 코팅을 필요로 하는 경우가 많아지고 있다. 플라스틱에 대한 코팅으로서 표면경도가 낮고 내후성과 내용제성 및 내마모성 등이 저하되는 단점을 보완하기 위한 방법이 하드코팅이다. 현재 시판되고 있는 하드코팅제는 코팅 기판의 기능을 증시킨 가열경화형 실리콘계와 코팅작업성을 증시킨 UV경화형 아크릴계가 주류이며, 유/무기 복합물질을 이용한 자외선 경화형 하드코팅에 대한 연구가 진행되어 오고 있다. 미국의 General Electric사에서는 콜로이드 실리카와 실란 커플링제에 자외선 경화형 다관능 아크릴 단량체와 자외선 흡수제를 첨가하여 60℃에서 반응시킨 졸 용액을 폴리카보네이트 기판에 코팅하여 내후성과 내마모성이 향상되었다고 보고하였다.<sup>1,2</sup> 또한, 이와 유사한 연구로서 유기 고분자 반응에 있어서 다관능 아크릴 단량체를 이용한 라디칼중합이 아닌 에폭시를 이용한 양이온 중합에 대한 연구도 진행되어 오고 있다.<sup>3-5</sup> 이러한 자외선 경화형 유/무기 복합재는 투명하며 가볍고 내파열성이 우수한 플라스틱에 주로 사용되고 있으며, 특히 광학용 렌즈나 산업 안전용 보안경 또는 레저용 보안경 등에서의 응용이 두드러진다.<sup>6-9</sup> 폴리카보네이트에 코팅 시 도막의 부착성을 향상시키기 위한 방법으로 코팅 기판의 전처리에 의한 접착력 향상과 이에 따른 내마모성 향상을 위하여 물리적인 방법으로 산소 플라즈마(oxygen plasma)처리와 화학적인 방법으로는 접착증진제(primer)로서 전처리하는 방법이 있다.

이에 본 연구에서는 금속 알콕사이드인 TEOS(tetraethoxysilane)와 실란 커플링제인 MPTMS(methacryloyloxypropyltrimethoxysilane)에 자외선 경화형 올리고머와 다관능 단량체를 혼합한 코팅 용액을 일반 옥외용으로서 주로 방호벽에 이용되고 있는 투명한 폴리카보네이트 기판에 직접 코팅하여 자외선으로 경화시킨 다음 120℃에서 열처리하여 실란커플링제와 TEOS의 비율, 유기물과 무기물간

혼합비율에 따른 분자수준 혼합도, 시각적인 투명성과 내마모성에 대하여 알아보았다. 이로서 표면처리 공정이 없는 단순 연속 공정으로 산업용 코팅을 제조하기 위한 기초 응용연구를 수행하였다.

## 실 험

**무기물의 재료.** 부분 가수분해된 금속 알콕사이드를 제조하기 위한 무기물의 재료로는 TEOS(tetraethoxysilane, Aldrich, 98%)를 사용하였으며, 실란 커플링제로는 MPTMS(methacryloyloxypropyltrimethoxysilane, Shinetsu)를 사용하였다. 가수분해를 위해 2차 증류수를 사용하였으며 촉매는 염산(HCl, 동양화학공업(주))을 사용하였다. Cosolvent는 toluene, isopropyl alcohol, ethylacetate, ethylcellosolve를 중량비로 2:1:1:1로 혼합한 용매를 사용하였다.

**유기물의 재료.** 자외선 경화형 올리고머로는 2관능형 우레탄 아크릴레이트(difunctional urethane acrylate)인 EB4883(SK UCB, 15% TPGDA(tri-propyleneglycoldiacrylate), MW=1500)를 사용하였으며, 다관능 단량체로는 3관능형 아크릴레이트인 TMPTA(trimethylolpropanetriacrylate, Aldrich)와 2관능형 아크릴레이트인 HDDA(hexanedioldiacrylate, Aldrich, 90%)를 사용하였다. 광개시제로는 Darocur® 1173(2-hydroxy-2-methyl-1-phenyl-propan-1-one, MERCK)을 사용하였으며, TEA(triethylamine)를 증감제로 사용하였다. 코팅용액의 표면장력을 낮추어 폴리카보네이트 기판에 대한 코팅 용액의 젖음성을 향상시키기 위한 첨가제로 BYK307(polyether modified polydimethylsiloxane, BYK Chemie)을 사용하였다.

**코팅용액 및 코팅기판의 제조.** 코팅의 전체공정은 Figure 1에 나타내었으며 코팅용액은 TEOS와 MPTMS를 무기물로 하여 유기물과의 혼합비를 달리 하여 제조하거나, TEOS와 MPTMS와의 몰비를 변화하여 제조하였다. TEOS의 부분 가수분해에 의해 제조된 졸을 MPTMS로 변성시키기 위하여 TEOS와 MPTMS를 2:1 혹은 1:2의 몰비로 혼합한 후 TEOS와 MPTMS를 합한 몰수에 대하여 2.2몰비의 물과 1 wt%의 HCl(0.1 M) 산 촉매, 그리고 25

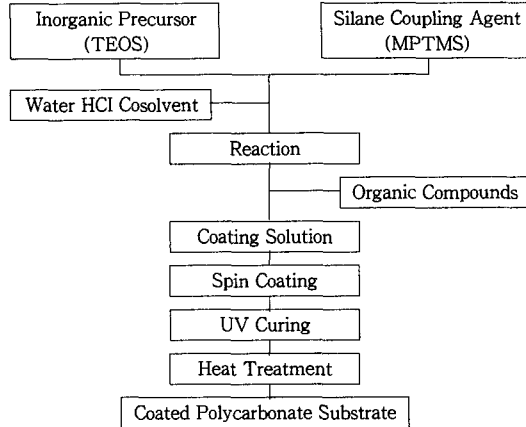


Figure 1. Flow chart for overall coating procedure.

wt%의 cosolvent를 첨가하여 상온에서 3시간 동안 교반하였다. Cosolvent의 경우 isopropyl alcohol과 ethylacetate와 같은 저비점 용매는 도막의 형성을 용이하게 만들어 주며, toluene과 ethylcellosolve와 같은 고비점 용매는 도막의 평탄화(levelling)에 기여한다.<sup>10</sup> 부분 가수분해된 TEOS와 MPTMS 졸 용액에 유기물을 첨가한 후 다시 30분간 교반하여 균일한 코팅용액을 제조하였으며, 코팅용액의 조성은 Table 1과 같다. 한편, 유기물은 2관능형 urethane acrylate 올리고머 (EB4883), 다관능형 TMPTA와 HDDA를 4:3:3 wt%비율로 혼합하여 제조하였다. 첨가제로는 유기물의 함량에 대하여 5 wt%의 Darocur® 1173, 3 wt%의 TEA, 2 wt%의 BYK 307을 첨가하였다. 코팅용액은 TEOS를 T로, MPTMS를 M으로 약하여 몰비에 따라 T1M2, T2M1로 지칭하였으며, 무기물과 유기물의 혼합 중량비에 있어서 무기물의 무게 함량 %를 INORG 뒤 에 숫자로 표시하였다.

해당 코팅용액을 직접 100×100×3 mm의 크기를 갖는 폴리카보네이트 (General Electric, Lexan) 기판 위에 적하하여 충분히 기판을 적신 다음 1500 rpm에서 20초간 스펀코팅하였다. 코팅된 폴리카보네이트 기판은 광 강도가 460 mJ/cm<sup>2</sup>인 자외선 조사 장치를 이용하여 자외선 경화하였으며, 무기물의 네트워크를 완전히 성장시키기 위하여 120 °C에서 12시간 열처리하여 코팅된 폴리카보네이트 기판을 얻었다.

코팅용액 및 코팅기판에 대한 분석. 코팅용액 및 자

Table 1. Compositions of Coating Solutions (unit : g)

sample code	inorganic component		organic component			
	TEOS	MPTMS	EB4883	TMPTA	HDDA	
INORG0	0	0	4.0	3.0	3.0	
T2M1	INORG20	1.25	0.75	3.2	2.4	2.4
	INORG30	1.88	1.12	2.8	2.1	2.1
	INORG50	3.13	1.87	2.0	1.5	1.5
	INORG80	5.01	2.99	0.8	0.6	0.6
T1M2	INORG20	0.59	1.41	3.2	2.4	2.4
	INORG30	0.89	2.11	2.8	2.1	2.1
	INORG50	1.48	3.52	2.0	1.5	1.5
	INORG80	2.36	5.64	0.8	0.6	0.6

외선 경화 후의 유기/무기 복합체에 대한 화학적인 구조변화는 FT-IR (Genesis II 2 Mattson)과 <sup>29</sup>Si-NMR (Bruker, AM-300)로 분석하였다. 유기물과 무기물의 혼합 조성별 무기물의 잔량과 열적 안정성을 알아보기 위하여 질소 분위기 하에서 10 °C/min의 승온 속도로 TGA (thermogravimetric analysis, TA2050)분석을 행하였다. 또한 조성별 유리전이온도 (glass transition temperature, T<sub>g</sub>)를 측정하기 위하여 질소분위기 하에서 -25~200 °C까지 10 °C/min의 승온 속도로 DSC (differential scanning calorimetry, TA2010)분석을 행하였다.

조성에 따른 코팅 표면형상과 코팅 두께를 관찰하기 위하여 SEM (scanning electron microscopy, TOPCON, SM-500)분석을 실시하였으며, 코팅 표면의 미세구조와 표면 거칠기를 관찰하기 위하여 AFM (atomic force microscopy, Park Science Instrument)분석을 실시하였다.

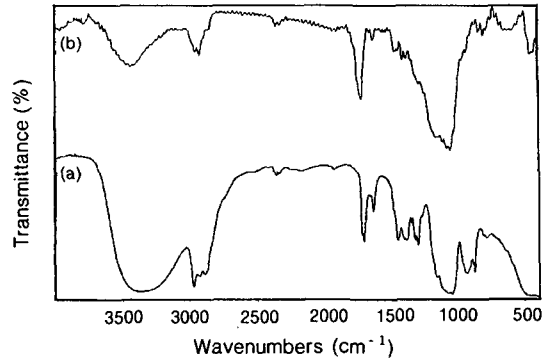
각 조성별로 코팅된 기판의 내마모성을 측정하기 위하여 내마모성 테스트 (abrasion resistance test, Taber abrader, TOYOSEIKI)를 행하였으며, 마모륜 (standardized abrasion test wheels, CS-10, TELEDYNE TABER)에 각각 250 g의 하중을 주어 60 rpm의 속도로 마모시켰다. UV spectrophotometer (SPECTRONIC® GENESYS™)를 사용하여 가시광선 영역대인 300~900 nm의 파장에서 10×4 mm의 크기를 갖는 beam에 마모 전후의 각종 코팅 기판에 대한 투과율을 측정함으로써 투명도를 분석하였다. 특히, 600 nm에서의 투과율을 기준으로

각 마모 횟수에 따른 투과율을 환산하여 내마모성을 비교 분석하였다. 한편, 일부 마모시료에 대하여는 haze meter (BYK-GARDNER, XL-211)를 사용하여 빛의 산란에 의한 흐림도를 측정함으로써 내마모성을 분석하였다. 코팅기판에 대한 부착력 테스트는 1 mm간격으로 가로×세로 100개의 눈금을 만든 후 45° 각도에서 셀로판 테이프를 신속히 들어올려 박리여부를 관찰함으로써 실시하였다.

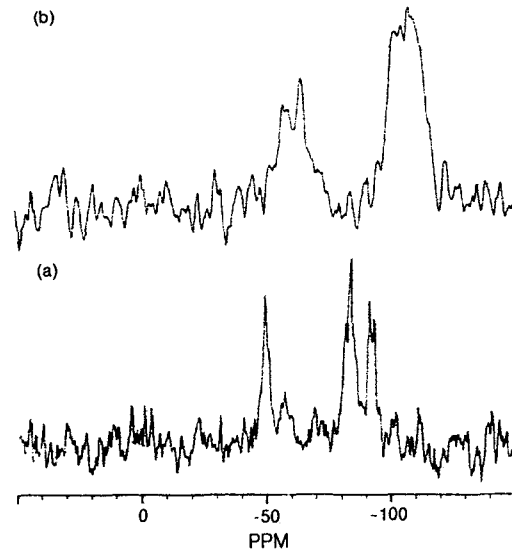
**결과 및 고찰**

**구조분석.** 유기/무기 복합체는 균일 혼합상을 형성하기 위해 일반적으로 2차결합력이나 물리적인 가교를 이용하거나 혹은 본 논문에서와 같이 화학결합을 통해 두개의 상을 균일하게 혼합시키는 방법이 연구되고 있다. Figure 2는 T2M1-INORG80에 대하여 FT-IR 스펙트라를 나타낸 것으로 (A)는 3시간 동안 부분 가수분해된 TEOS-MPTMS 혼합 용액을 나타낸 것이며, (B)는 용액 (A)에 유기물을 혼합하여 자외선 경화후 120 °C에서 12시간 동안 건조시킨 복합 겔을 나타낸 것이다. 부분 가수분해된 TEOS-MPTMS(A)에서는 TEOS와 MPTMS의 alkoxy group의 가수분해와 축합반응에 의한 1100 cm<sup>-1</sup> 영역대의 Si-O-Si 결합과 MPTMS의 acrylate group에 의한 1703 cm<sup>-1</sup>의 카보닐기(C=O)와 1640 cm<sup>-1</sup>의 C=C 피이크를 확인할 수 있었다.<sup>11</sup> (B)에서는 120 °C에서의 열처리로 인하여 1100 cm<sup>-1</sup> 영역대의 Si-O-Si 결합의 보다 큰 세기와 자외선 경화에 의한 라디칼 중합에 의하여 1640 cm<sup>-1</sup>의 약한 흡수 밴드를 관찰할 수 있었다.

Figure 3은 Figure 2의 동일 시료에 대하여 <sup>29</sup>Si-NMR 분석을 행한 결과이다. (A)에서는 부분 가수분해로 인하여 3관능형인 MPTMS에 의한 -49.4 ppm의 RSi(OH)<sub>2</sub>O<sub>0.5</sub>, -57.6 ppm의 RSi(OH)O, 4관능형인 TEOS에 의한 -81.7 ppm의 Si(OH)<sub>3</sub>O<sub>0.5</sub>, -83.6 ppm의 Si(OH)<sub>2</sub>(OEt)O, -91.5 ppm의 Si(OH)<sub>2</sub>O, -93.4 ppm의 Si(OH)(OEt)O를 확인할 수 있었다. 한편, 가수분해와 축합반응이 더욱 진행됨에 따라 (B)에서는 MPTMS에 의한 -57.4 ppm의 RSi(OH)O, -64.7 ppm의 RSiO<sub>1.5</sub>, TEOS에 의한 -102.7 ppm의 Si(OH)O<sub>1.5</sub>, -108.3 ppm의 SiO<sub>2</sub>를



**Figure 2.** FT-IR spectra of T2M1-INORG80. (a) Partially hydrolyzed TEOS-MPTMS and (b) UV cured and heated at 120 °C for 12 hr.



**Figure 3.** <sup>29</sup>Si-NMR spectra of T2M1-INORG80. (a) Partially hydrolyzed TEOS-MPTMS and (b) UV cured and heated at 120 °C for 12 hr.

확인할 수 있었다. 이는 졸-겔 반응에 의한 화학구조 변화의 일반적 경향과 잘 일치되는 결과이다.<sup>12</sup>

**열분석.** Table 2는 T2M1에 대한 TGA와 DSC 분석결과로서 무기물의 함량이 증가함에 따라 잔존 실리카의 함량이 약 40 wt%까지 증가함을 알 수 있으며, 열분해시 잔존 함량이 60 wt%인 온도가 INORG0에서는 420 °C이었으나, INORG50, 80에서는 각각 460, 470 °C의 온도를 나타내어 열적 안정성이 향상됨을 알 수 있다. DSC 분석 결과

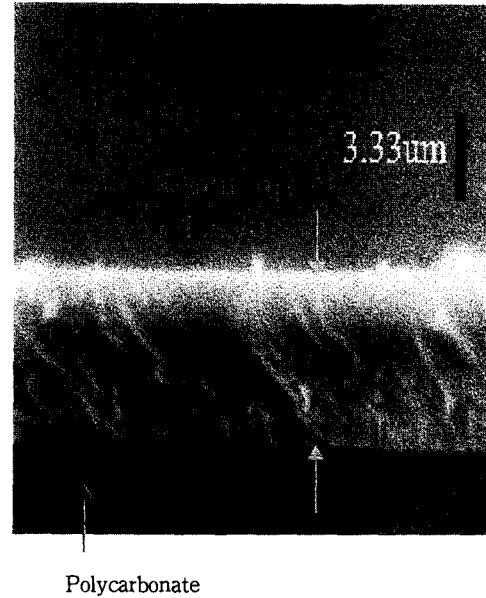
**Table 2. TGA & DSC Results of T2M1**

sample code	silica content, wt% (°C) <sup>a</sup>	glass transition temperature, °C
INORG 0	0(420)	25.8
INORG20	8.3(431)	25.8, 45.4
INORG30	12.0(427)	28.3, 53.1
INORG50	26.7(460)	125.6
INORG80	38.9(470)	148.7

<sup>a</sup> Means temperature at 60 wt% residue.

INORG20에서는 25.8 °C와 45.4 °C, INORG30에서는 28.3 °C와 53.1 °C의 각각 두개의 유리전이온도 ( $T_g$ )를 나타내었다. 이는 각각 유기상과 무기상의 상분리에 의한 것으로 유기물과 무기물이 서로 혼성되어 있지 못하고 두 종류의 복합상으로 존재함을 알 수 있다. 한편, INORG50과 INORG80에서는 각각 125.6 °C, 148.7 °C의 단일 유리전이온도를 보였는데, 이는 무기 네트워크와 고분자 사슬간의 분자 수준에서의 혼합으로 인하여 고분자의 유동성이 제한되어 높은 온도의 유리전이온도를 나타내기 때문이다. 유기상에 대한 무기상 내 MPTMS의 상대적인 양이 증가함에 따라 유기상과의 화학적 결합 경향이 커지게 되어 상분리 현상이 억제되고 균일 혼합상이 형성되는 것으로 판단된다. 한편, MPTMS의 첨가량을 증가시킨 T1M2의 경우 모든 혼합조성비에 상분리 현상이 관측되지 않았다. 반면에 MPTMS의 첨가비율이 낮은 T10M1-INORG20인 경우 상대적으로 커플링제와 유기상간 결합능이 부족하여 완전히 불투명해져 코팅할 수 없었다.

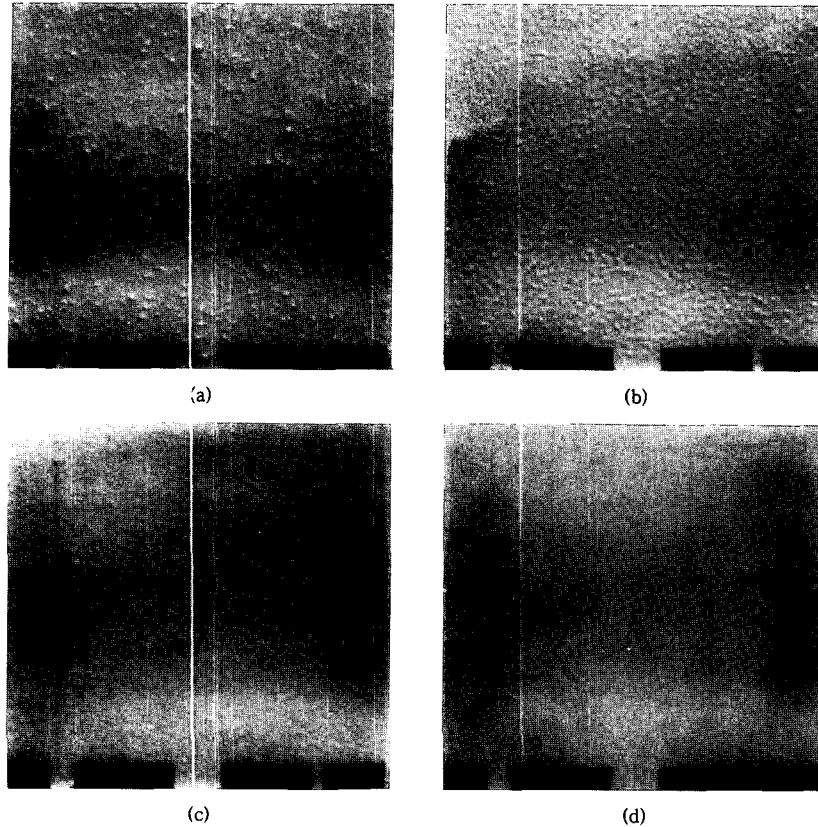
**코팅두께분석.** Figs 4는 폴리카보네이트 기판 위에 코팅된 코팅층의 두께를 알아보기 위하여 T2M1-INORG50의 폴리카보네이트 기판 단면을 SEM으로 관측한 것으로 코팅두께는 대략 6~7  $\mu\text{m}$  정도였다. Table 3에 T1M2의 조성별 코팅두께에 대하여 나타내었다. T1M2-INORG20의 경우 코팅 두께는 대략 12~13  $\mu\text{m}$  정도였으나, T1M2-INORG80의 경우에는 대략 4~5  $\mu\text{m}$ 로서 보다 박막임을 알 수 있었다. 이는 고점도인 EB4883 올리고머의 함량이 증가함에 따라 회전수와 회전 시간이 동일한 조건에서 코팅된 코팅층의 두께가 증가하고, 비교적 저점도인 무기물 함량이 증가할수록 코팅두께는 감소하였다. 본 연구에서는 1회 코팅하여 코팅층을 형성하였으나, 2회



**Figure 4.** SEM micrograph for the cross section of coated polycarbonate (T2M1-INORG50).

이상의 코팅공정으로 후막 코팅층이 가능할 것으로 보이며, EB4883의 함량 조절과 용매 첨가량의 조절과 스핀회전수 및 회전시간을 조절하여 코팅두께를 조절할 수 있다고 사료된다.

**코팅표면분석.** Figure 5에서는 T2M1의 코팅표면에 대한 SEM 결과를 나타낸 것이다. 제조된 시료는 균열 발생이 관측되지 않았으나, INORG20과 INORG30에서는 1  $\mu\text{m}$  이상의 비교적 큰 구형 실리카 입자들의 상분리현상이 관찰되었고, INORG50과 INORG80에서는 유기고분자에 무기물이 잘 분산된 표면형상을 보였다. 이는 앞서 DSC분석에서와 일치하는 결과로 상대적으로 많은 함량의 무기물이 존재하더라도 유기물과의 결합력을 가진 실란 커플링제인 MPTMS의 첨가량이 증가하게 되어 상분리 현상이 방지되었다고 볼 수 있다. Figure 6에서는 T1M2의 코팅표면에 대한 SEM 결과로서 유기/무기 혼합비에 관계없이 모두 고른 표면을 나타냄을 알 수 있었다. 이는 부분 가수분해된 TEOS를 변성시키는 MPTMS의 양이 상대적으로 증가함에 따라 유기물과의 화학결합력이 증가하여 유기/무기상간의 혼화도가 개선되었다고 볼 수 있다.



**Figure 5.** SEM micrograph for surface morphology of coated polycarbonates-T2M1. (a) INORG20, (b) INORG30, (c) INORG50, and (d) INORG80.

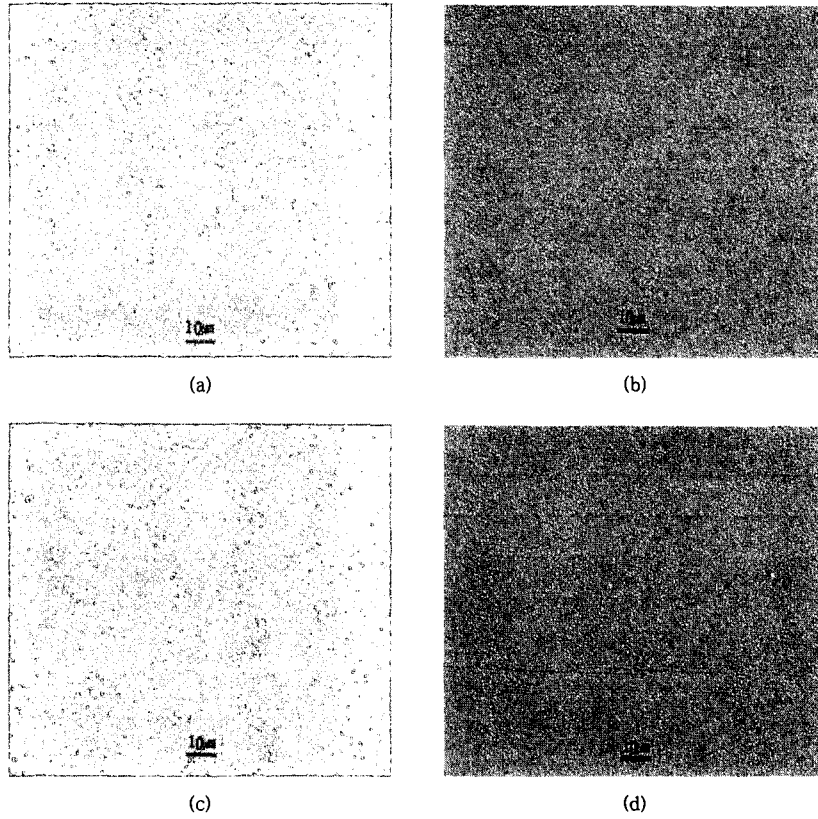
**Table 3. Coating Thickness of Hybrid Materials Measured by SEM**

sample code	coating thickness ( $\mu\text{m}$ )
T1M2 INORG20	12~13
T1M2 INORG30	9~10
T1M2 INORG50	6~7
T1M2 INORG80	4~5
T2M1 INORG50	6~7

이러한 유/무기 복합재료에 있어서 두 성분간 분자수준의 혼합도를 설명하기 위해서 DSC, DMA (dynamic mechanical analysis), TEM (transmission electron microscopy) 분석법을 활용하였으나,<sup>13-16</sup> 간접적인 물성값을 이용하거나 시료제조가 어려운 문제가 지적되어 왔다. 그러나, 최근 AFM 표면형상 분석을 통하여 결정립의 크기와 표면 거칠기를 정량화함으로써 유기/무기 복합재의 혼화특성을 손쉽게

분석하는 방법이 보고되었다.<sup>13,17,18</sup> 본 연구에서는 Table 4와 같이 코팅표면의 AFM 분석을 통하여 각 조성별 코팅표면의 평균 거칠기를 측정하였다. T2M1에 대한 AFM분석 결과 SEM과 DSC분석 결과에서의 같이 INORG20과 30에서는  $10^2$  크기의 매우 큰 표면 거칠기를 나타낸 반면, 무기물의 함량이 50 wt% 이상일 때는 표면이 매우 평탄하여 INORG80에서는 5.6 Å의 표면 거칠기를 나타내었다. 한편, T1M2의 경우에는 SEM으로 관찰한 바와 같이 모두 평탄한 표면을 가짐을 알 수 있었으며, 평균 거칠기는 INORG20과 INORG80에서 각각 6.01 Å, 4.07 Å로 매우 낮은 값을 나타내었다.

코팅기판의 투과도. Figure 7~8에 각 조성별로 코팅된 폴리카보네이트 기판의 가시광선 영역에서의 투과율을 나타내었다. 전반적으로 TEOS에 대하여 MPTMS의 첨가량이 많은 T1M2가 T2M1에 비

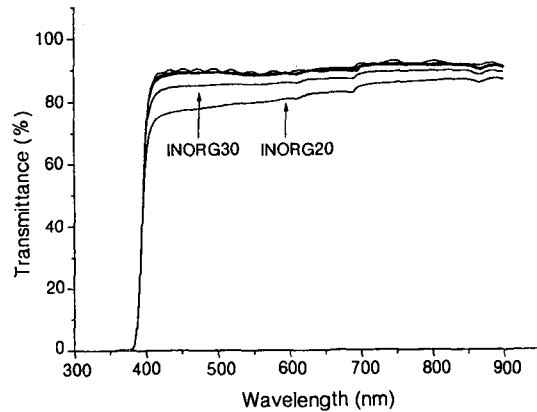


**Figure 6.** SEM micrograph for surface morphology of coated polycarbonates-T1M2. (a) INORG20, (b) INORG30, (c) INORG50, and (d) INORG80.

**Table 4. Average Roughness of Hybrid Coatings Measured by AFM**

	sample code	average roughness (Å)
T2M1	INORG20	316.5
	INORG30	163.7
	INORG50	12.2
	INORG80	5.6
T1M2	INORG20	6.01
	INORG80	4.07

해 높은 투과율을 나타내었는데, 특히 T2M1에서는 INORG20과 INORG30의 600 nm영역에서 투과율이 각각 81.3, 86.3%를 보임으로써 무코팅 폴리카보네이트의 투과율인 89%보다 저하되는 결과를 초래하였다. 그러나, 그 외의 모든 시료들은 코팅이전과 동일한 투과율을 나타내어 기판의 초기 투명도를 감소시키지 않으면서 내마모성을 향상할 수 있음을 보



**Figure 7.** Optical transparency of coated polycarbonate substrate-T2M1.

였다. 가시광선영역 대에서의 투과율이 저하되는 원인으로서는 코팅 층의 균열 발생과 코팅 조성물의 상분

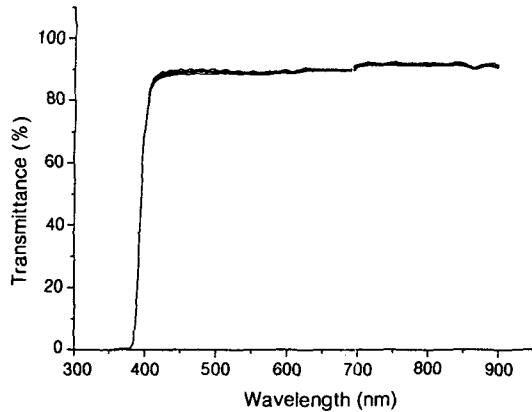


Figure 8. Optical transparency of coated polycarbonate substrate-T1M2.

리 현상에 의한 빛의 산란으로 나눌 수 있는데, 외관상 또는 SEM과 AFM 분석결과에서 보는 바와 같이 코팅층의 균열은 발견되지 않았으므로 MPTMS의 상대적 혼합비가 낮을 때 발생하는 유기물과 무기물 간의 상분리에 의한 투과율 저하로 판단할 수 있다.

내마모성 테스트. 각종 실험 조성 용액으로 코팅된 폴리카보네이트 기판에 대하여 마모시험을 실시한 후 UV spectrophotometer를 이용하여 600 nm 영역에서의 기판의 투과율을 기준으로 상대투과도를 환산하여 Figure 9~10에 나타내었다. 전반적으로 각 조성별 무기물의 함량이 증가할수록 향상된 내마모성을 보였는데, 500회 마모 후 600 nm에서의 투과율은 무코팅 폴리카보네이트와 INORG0의 경우 각각 46, 39% 감소하였다. 한편 INORG80-T2M1, T1M2에서는 각각 25, 16%의 감소를 보였다. 그러나, T2M1-INORG20의 경우 유기물로만 코팅된 INORG0보다도 낮은 내마모 코팅효과를 보였다. 이는 내마모 성질을 나타내는 실리카의 함량이 적을 뿐 아니라 유기물과 무기물의 상분리 형상에 의한 결과로 볼 수 있다. 한편, T2M1-INORG30 이상에서는 보다 향상된 내마모성을 나타내었는데, T2M1-INORG20은 INORG0과 유사한 내마모도를 보였고 무기함량이 50 wt% 이상에서 우수한 내마모성을 나타냈다. 다른 연구보고에 의하면 무기물의 중량비가 최소 25 wt% 이상일 때 내마모성이 향상되었으며,<sup>6</sup> 물과 촉매의 첨가량 또한 내마모성에 영향을 준다고 알려졌으며, 또한, 1회 코팅으로 8~10  $\mu\text{m}$ 의 코팅 두께와 2회 이상 코팅하

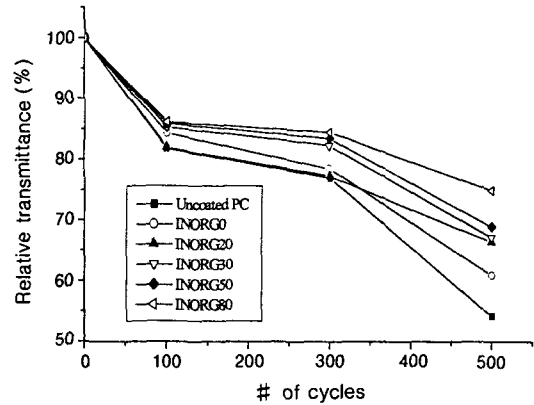


Figure 9. Transmittance of abraded polycarbonate substrate-T2M1 (600 nm).

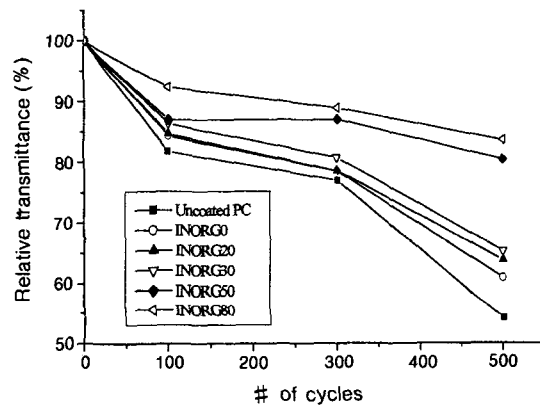
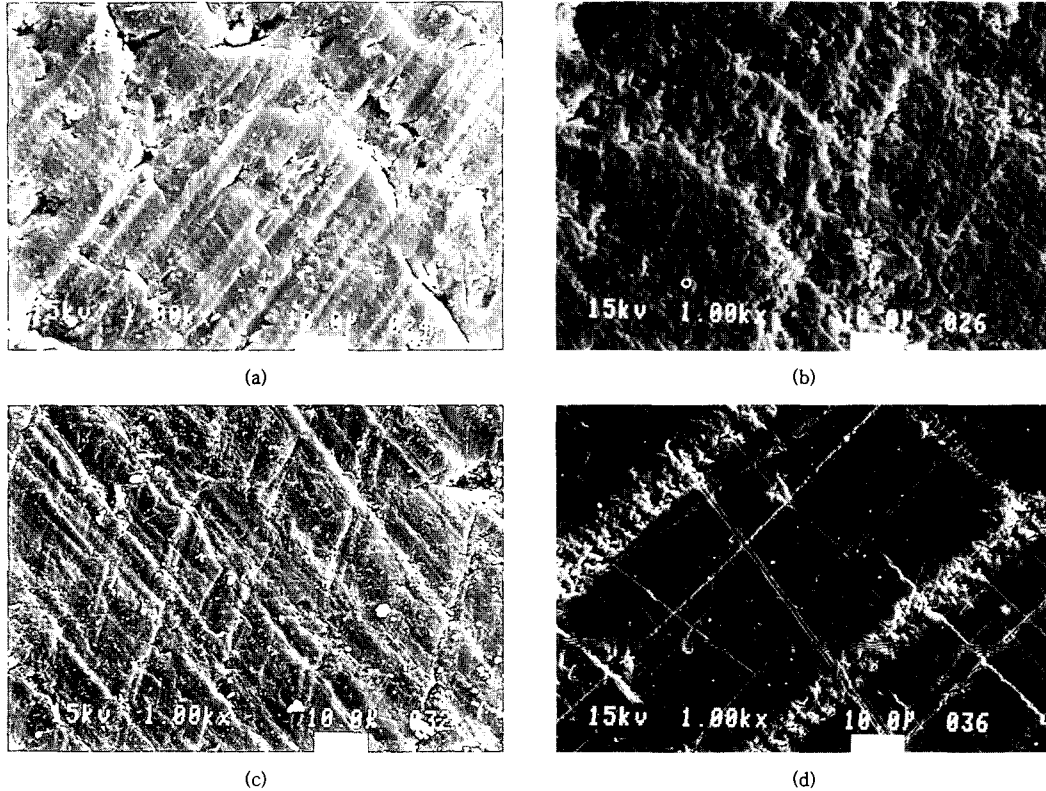


Figure 10. Transmittance of abraded polycarbonate substrate-T1M2 (600 nm).

여 보다 후막인 코팅 두께에 대하여 내마모성 테스트를 수행하였으나 내마모성과 코팅 두께에는 의존성이 없음을 보고하였다.<sup>19</sup> 또한, 자외선 경화 후 열처리 시간에 따른 내마모성을 알아보기 위하여 haze meter로 분석한 결과 120  $^{\circ}\text{C}$ 에서 3시간 열처리한 기판의 경우 12시간 열처리한 코팅 기판에 비해 흐림도가 높아 낮은 내마모성을 나타내었는데, 이는 무기네트워크의 충분한 성장이 내마모성에 매우 중요함을 의미한다. 본 연구에서는 폴리카보네이트 기판에 대하여 전처리 과정을 거치지 않고 직접 코팅하였으나, 내마모성이 우수한 시료들에 대하여 1 mm간격으로 100개의 눈금을 만들어 부착력 시험 결과, 박리가 전혀 일어나지 않은 100/100의 결과를 나타내었다. 500회 내마모 실시한 후 마모된 코팅 기판에 대한





**Figure 11.** SEM micrographs of wear track of coated polycarbonate substrate. (a) Uncoated PC, (b) INORG0, (c) T2M1-INORG80, and (d) T1M2-INORG80.

SEM 측정 결과를 Figure 11에 나타내었다. 내마모 시료의 광투과도에 상응하여 MPTMS의 함량이 증가할수록 내마모성이 향상되어 표면의 마모도가 감소되었음을 보여주고 있다.

### 결 론

TEOS와 MPTMS를 부분 가수분해시킨 용액에 자외선 경화형 다관능 아크릴레이트 올리고머 및 단량체를 혼합하여 자외선 경화된 필름을 120 °C에서 12시간 열처리한 시료의 FT-IR과 <sup>29</sup>Si-NMR 분석으로 무기 네트워크의 형성이 이루어짐을 알 수 있었다. TGA분석을 통한 각 조성별 실리카의 함량은 8.3~38.9 wt%임을 알 수 있었으며, DSC분석을 통한 유리전이온도 측정결과 INORG0에서 25.8 °C, T2M1-INORG50, 80에서 각각 125.6, 148.7 °C의 유리전이

온도를 나타내어 무기물의 함량이 증가할수록 유기고분자의 유동성이 제한되어 유리전이온도가 높아짐을 알 수 있었다. SEM과 AFM을 통한 코팅표면 분석결과 MPTMS의 함량에 의한 표면 거칠기의 의존성을 알 수 있었으며, T2M1-INORG20과 80에서의 표면거칠기는 각각 316.5, 5.6 Å을, T1M2-INORG20과 80에서는 각각 6.01, 4.07 Å을 나타내었다. Taber abrasion test를 통한 내마모성 평가 결과 500회 마모 후 600 nm에서의 상대 투과율은 코팅되지 않은 폴리카보네이트 기판의 경우 46% 감소하였으나, T1M2-INORG80에서는 16%의 감소를 보여 개선된 내마모성을 나타내었다.

### 참 고 문 헌

1. L. N. Lewis and D. Katsambris, *J. Applied Polym. Sci.*,

- 42, 1551 (1991).
2. L. N. Lewis, T. A. Early, M. Larsen, E. A. Williams, and J. C. Grande, *Chem. Mater.*, **7**, 1369 (1995).
  3. J. V. Crivello and Z. Mao, *Chem. Mater.*, **9**, 1562 (1997).
  4. J. V. Crivello and J. L. Lee, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, **28**, 479 (1990).
  5. J. V. Crivello and D. Bi, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, **32**, 683 (1994).
  6. J. Gilberts, A. H. A. Tinnemans, M. P. Hogerheide, and T. P. M. Koster, *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, **11**, 153 (1998).
  7. O. Kawana, *The Chem. Soc. Jpn.*, **8**, 597 (1997).
  8. H. Schmidt, *J. Non-Crystalline Solids*, **178**, 302 (1994).
  9. P. Bosch, F. D. Monte, J. L. Mateo, and D. Levy, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, **34**, 3289 (1996).
  10. J. O. Park, *J. Polym. Soc. Korea*, **3**, 117 (1996).
  11. Z. H. Huang and K. Y. Qiu, *Polym.*, **38**(3), 521 (1997).
  12. F. Babonneau, L. Bois, J. Maquet, and J. Livage, *EUROGEL '91*, Saarbrucken, June, 2~4 (1991).
  13. I. A. David and G. W. Scherer, *Chem. Mater.*, **7**, 1957 (1995).
  14. C. J. T. Landry, B. K. Coltrain, J. A. Wesson, N. Zumbulyadis, and J. L. Lippert, *Polym.*, **33**, 1486 (1992).
  15. J. J. Fitzgerald, C. J. T. Landry, and J. M. Pochan, *Macromolecules*, **25**, 3715 (1992).
  16. Y. Wei, R. Bakthavatchalam, and C. K. Whitecar, *Chem. Mater.*, **2**, 337 (1990).
  17. T. Saegusa, *Macromol. Symp.*, **98**, 719 (1995).
  18. Y. Wei, D. Jin, D. J. Brennan, D. N. Rivera, Q. Zhuang, N. J. DiNardo, and K. Qiu, *Chem. Mater.*, **10**, 769 (1998).
  19. J. Wen, V. J. Vasudevan, and G. L. Wilkes, *J. Sol-Gel Sci., Tech.*, **5**, 115 (1995).